



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Jean-Philippe ALLEN et al

Serial No. : 10/689,840

Filed : October 22, 2003

For : INCREASE IN THE MELTING POINT AND THE ENTHALPY OF MELTING
OF POLYAMIDES BY A WATER TREATMENT

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
FRANCE	0213219	October 23, 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

Harry B. Shubin, Reg. No. 32,004
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza 1
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: ATOCM-305

Date: March 26, 2004

K:\Atocm\300-399\305\Submission of Priority Documents.doc





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • M / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 23 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0213219 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 23 OCT. 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA DRDC / DPI - Attn : M. Henry NEEL 4-8, cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1896 HN/ef			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) AUGMENTATION DU POINT DE FUSION ET DE L'ENTHALPIE DE FUSION DES POLYAMIDES PAR UN TRAITEMENT À L'EAU.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet	
	Code postal et ville	9 2 8 0 0 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80 N° de télécopie (facultatif) 01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		henry-andre.neel@atofina.com	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 23 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0213219 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Nom		NEEL	
Prénom		Henry	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	9 2 18 10 10 PUTEAUX	
	Pays		
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.65	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		henry-andre.neel@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes			
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Henry NEEL Mandataire L. 422-5 PP 351		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

AUGMENTATION DU POINT DE FUSION ET DE L'ENTHALPIE DE FUSION DES POLYAMIDES PAR UN TRAITEMENT À L'EAU.

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne l'augmentation du point de fusion et de l'enthalpie de fusion des polyamides par un traitement à l'eau. Ce procédé permet d'augmenter la température de fusion T_f ainsi que l'enthalpie de fusion des polyamides sans modification notable de la température de cristallisation T_c (appelée aussi température de solidification). Ces propriétés des polyamides sont utiles dans de nombreux usages et en particulier dans la technologie d'agglomération de poudres de polyamide par fusion utilisant un rayonnement tel que par exemple un faisceau laser (laser sintering).

15 [L'art antérieur et le problème technique]

La technologie d'agglomération de poudres de polyamide sous faisceau laser sert à fabriquer des objets en trois dimensions tels que des prototypes et des modèles. On dépose une fine couche de poudre de polyamide sur une plaque horizontale maintenue dans une enceinte chauffée à une température située entre la température de cristallisation T_c et la température de fusion T_f de la poudre de polyamide. Le laser agglomère des particules de poudre en différents points de la couche de poudre selon une géométrie correspondant à l'objet, par exemple à l'aide d'un ordinateur ayant la forme de l'objet en mémoire et le restituant sous forme de tranches. Ensuite on abaisse la plaque horizontale d'une valeur correspondant à l'épaisseur d'une couche de poudre (par exemple entre 0,05 et 2mm et généralement de l'ordre de 0,1mm) puis on dépose une nouvelle couche de poudre et le laser agglomère des particules de poudre selon une géométrie correspondant à cette nouvelle tranche de l'objet.

25

30 La procédure est répétée jusqu'à ce qu'on ait fabriqué tout l'objet. On obtient un bloc de poudre contenant à l'intérieur l'objet. Les parties qui n'ont pas été agglomérées sont donc restées à l'état de poudre. Ensuite on refroidit



doucement l'ensemble et l'objet se solidifie dès que sa température descend en dessous de la température de cristallisation T_c . Après complet refroidissement on sépare l'objet de la poudre qui peut être réutilisée pour une autre opération.

Il est recommandé que la poudre ait un écart $T_f - T_c$ le plus grand possible afin d'éviter les phénomènes de déformation (ou "curling") lors de la fabrication. En effet au temps t_0 , immédiatement après l'action du faisceau laser, la température de l'échantillon est supérieure à la température de cristallisation (T_c) de la poudre mais l'apport d'une nouvelle couche de poudre plus froide fait chuter rapidement la température de la pièce en dessous de T_c et entraîne des déformations.

Par ailleurs une enthalpie de fusion (ΔH_f) la plus élevée possible est requise afin d'obtenir une bonne définition géométrique des pièces fabriquées. En effet si cette dernière est trop faible, l'énergie amenée par le laser est suffisante pour fritter par conduction thermique les particules de poudre proches des parois en construction et ainsi la précision géométrique de la pièce n'est plus satisfaisante.

Il est clair que tout ce qui vient d'être expliqué pour l'agglomération de poudres de polyamide sous faisceau laser est valable quelque soit le rayonnement qui provoque la fusion.

Le brevet **US 6245281** décrit l'utilisation de poudres de polyamide 12 (PA 12) dans la technologie d'agglomération de poudres sous faisceau laser. Ces poudres sont telles que leur T_f est comprise entre 185 et 189°C, leur T_c est comprise entre 138 et 143°C et leur ΔH_f vaut 112 ± 17 J/g. Ces poudres sont fabriquées selon le procédé décrit dans le brevet **DE 2906647 (= US 4334056)**. Dans ce dernier on fabrique d'abord du PA 12, on le dissout dans l'éthanol entre 130 et 150°C puis on refroidit doucement en dessous de 125°C sous agitation. Le PA 12 précipite sous forme de poudre.

On a maintenant trouvé un moyen beaucoup plus simple pour augmenter l'écart entre T_f et T_c ainsi que l'enthalpie de fusion ΔH_f d'un polyamide, il suffit de mettre ce polyamide à l'état solide en contact avec de l'eau ou de la vapeur d'eau à une température proche de sa température de cristallisation T_c pendant une durée suffisante qui est en général comprise entre quelques heures et 100

heures. A l'issue de ce traitement la température de cristallisation n'est pas (ou peu) modifiée. On peut effectuer ce traitement sur des granulés ou de la poudre de polyamide. On peut ensuite broyer les granulés pour faire de la poudre. L'avantage de faire ce traitement sur des poudres est qu'on fabrique la poudre selon une granulométrie ou une répartition granulométrique qu'on choisit puis on effectue le traitement à l'eau pour obtenir les caractéristiques voulues d'écart entre T_f et T_c ainsi qu'une valeur suffisamment élevée de ΔH_f . Dans le procédé de l'art antérieur il est difficile d'ajuster simultanément l'agitation et le refroidissement. De plus l'utilisation d'éthanol chaud présente un risque d'inflammation.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne un procédé pour augmenter au moins l'un des deux paramètres suivants d'un polyamide : (i) sa température de fusion et (ii) son enthalpie de fusion ΔH_f dans lequel :

- on met en contact ce polyamide à l'état solide avec de l'eau ou de la vapeur d'eau à une température proche de sa température de cristallisation T_c pendant une durée suffisante pour effectuer cette augmentation,
- puis on sépare l'eau (ou la vapeur d'eau) du polyamide et on sèche le polyamide.

Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide. Il peut être un mélange de polyamide et d'au moins un autre polymère, le polyamide formant la matrice et le ou les autres polymères formant la phase dispersée.

Avantageusement le polyamide est sous forme divisée telle que de la poudre ou des granulés. Les granulés ainsi traités peuvent être ensuite broyés pour faire des poudres.

Le traitement à l'eau ou à la vapeur d'eau de l'invention peut aussi être précédé d'un traitement conventionnel au méthanol pour extraire les oligomères éventuels contenus dans le polyamide.

Selon une autre forme de l'invention l'eau ou la vapeur d'eau peut contenir du méthanol, on peut ainsi simultanément extraire des oligomères ou des impuretés contenues dans le polyamide à traiter. Il est recommandé dans cette forme de l'invention de rincer le polyamide avant de le sécher pour bien enlever toute trace de méthanol.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication d'objets en polyamide par agglomération de poudres de polyamide par fusion utilisant un rayonnement, les poudres ayant été traitées selon le procédé cité plus haut ou résultant d'un broyage de granulés traités selon le procédé cité plus haut. A titre d'exemple de rayonnement on peut citer celui fourni par un faisceau laser (le procédé s'appelle alors "laser sintering"). On peut encore citer le procédé dans lequel un masque est disposé entre la couche de poudre et la source du rayonnement, les particules de poudre protégées du rayonnement par le masque ne sont pas agglomérées.

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du polyamide on entend par polyamide les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un ou plusieurs lactames tels que caprolactame, oenantholactame et lauryllactame ;

- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylyènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec

des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique.

A titre d'exemple de polyamide on peut citer le PA 6, le PA 6-6, le PA 11 et le PA 12.

5 On peut aussi utiliser des copolyamides. On peut citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou de deux lactames ou d'un lactame et d'un acide alpha oméga aminocarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un
10 lactame), au moins une diamine et au moins un acide dicarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'une diamine aliphatique avec un diacide carboxylique aliphatique et au moins un autre monomère choisi parmi les diamines aliphatiques différentes de la précédente et les diacides aliphatiques différents du précédent.

15 A titre d'exemple de lactames on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le β,β -diméthylpropiolactame, le α,α -diméthylpropiolactame, l'amyliolactame, le caprolactame, le capryllactame et le lauryllactame.

20 A titre d'exemple d'acide alpha oméga aminocarboxylique on peut citer l'acide amino-undécanoïque et l'acide aminododécanoïque. A titre d'exemple d'acide dicarboxylique on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulfoisophtalique, les
25 acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$.

La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être arylique et/ou cyclique saturée. A titre d'exemples on peut citer
30 l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les

polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

5 A titre d'exemples de copolyamides on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauryl lactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide azélaïque et
10 d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-9/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6/11/12), des copolymères de lauryl lactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6-9/12).

On peut utiliser des mélanges de polyamide. Ce sont par exemple
15 des mélanges de polyamides aliphatiques et de polyamides semi-aromatiques et des mélanges de polyamides aliphatiques et de polyamides cycloaliphatiques.

On peut citer par exemple les compositions transparentes décrites dans la demande de brevet EP 1227131 comprenant en poids, le total étant 100%:

20 • 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation:

- soit d'au moins une diamine choisie parmi les diamines cycloaliphatiques et les diamines aliphatiques et d'au moins un diacide choisi, parmi les diacides cycloaliphatiques et les
25 diacides aliphatiques, l'un au moins de ces motifs diamines ou diacides étant cycloaliphatique,
- soit d'un acide alpha omega amino carboxylique cycloaliphatique,
- soit d'une combinaison de ces deux possibilités,
- 30 ➤ et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les acides alpha omega amino carboxyliques ou les éventuels

lactames correspondants, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,

- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
- 5 • 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
- 0 à 40% d'un modifiant souple (M),
- avec la condition que (C)+(D)+(M) est compris entre 0 et 50%,
- le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

10 On peut encore citer les compositions transparentes décrites dans la demande de brevet EP 1227132 comprenant en poids, le total étant 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère
- 15 choisi parmi :

les acides alpha omega amino carboxyliques,
les diacides aliphatiques,
les diamines aliphatiques,

- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
- 20 • 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
- (C)+(D) est compris entre 2 et 50%
- avec la condition que (B)+(C)+(D) n'est pas inférieur à 30%,
- le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

25

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant une partie du polyamide par un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether, c'est à dire en utilisant un mélange comprenant au moins un des polyamides précédents et au moins un copolymère à blocs polyamide et blocs polyether.

30 Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.
- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. On utilise avantageusement ces copolymères.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Le polyéther peut être par exemple un polytétra méthylène glycol (PTMG). Ce dernier est aussi appelé polytétrahydrofurane (PTHF).

La masse molaire en nombre \overline{Mn} des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse \overline{Mn} des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et
5 avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité inhérente entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml. Les MFI peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge de 1 kg)

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés
10 avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon
15 statistique.

Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

Le rapport de la quantité de copolymère à blocs polyamide et blocs
20 polyether sur la quantité de polyamide peut être, en poids, compris entre 1 / 99 et 15 / 85.

S'agissant du mélange de polyamide et d'au moins un autre polymère il se présente sous forme d'un mélange à matrice polyamide et le ou
25 les autres polymères forment la phase dispersée. A titre d'exemple de cet autre polymère on peut citer les polyoléfines, les polyesters, le polycarbonate, le PPO (abréviation de polyphenylene oxide), le PPS (abréviation de polyphenylene sulfide), les élastomères.

Le polyamide, qu'il soit ou non en mélange avec au moins un autre
30 polymère peut contenir des charges, des pigments, des antioxydants et des anti UV pourvu qu'au cours du traitement à l'eau ou à la vapeur il ne soit pas altéré.



Le procédé de l'invention est particulièrement utile pour les polyamides choisis parmi le PA 11, le PA 12, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et
5 les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit plus de 90% de motifs 12.

A titre d'exemple de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone on peut citer :

- 10 le PA 6-12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,
- le PA 9-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,
- le PA 10-10 résultant de la condensation de la diamine en C10 et de l'acide
15 1,10-decanedioïque,
- le PA 10-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque.

Quant aux copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit plus de 90% de motifs 12, ils résultent de la condensation de l'acide amino 1-
20 undecanoïque avec le lauryllactame (ou l'alpha omega amino acide en C12).

Avantageusement le polyamide contient un catalyseur organique ou minéral qu'on a ajouté au cours de la polycondensation. De préférence c'est de l'acide phosphorique ou hypophosphorique. La quantité de catalyseur peut être
25 jusqu'à 3000 ppm par rapport à la quantité de polyamide et avantageusement entre 50 et 1000 ppm.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de polyamides.

S'agissant des granulés et des poudres, les granulés peuvent être
30 des particules de quelques mm à 1 cm. Ce sont par exemple ceux qu'on obtient en sortie d'une extrudeuse. Quant aux poudres elles peuvent être de différentes taille. Par exemple les poudres utiles dans le procédé de laser sintering peuvent

avoir une taille jusqu'à 350µm et sont avantageusement de taille comprise entre 10 et 100µm. De préférence le D50 est de 60µm (c'est à dire que 50% des particules ont une taille inférieure à 60µm).

S'agissant du traitement avec de l'eau ou de la vapeur d'eau, la Tf et le ΔH_f sont le plus souvent simultanément augmentés. On a noté aussi que la Tc n'est pas (ou peu) modifiée, cette modification éventuelle est au plus de quelques °C (par exemple 1 à 3°C).

A propos de la température l'expression "proche de la Tc du polyamide" signifie une température dans une plage entre 10°C en dessous de Tc et 10°C au dessus de Tc. De préférence la température est dans une plage entre 5°C en dessous de Tc et 5°C au dessus de Tc. Par exemple pour le PA 11 elle est entre 150 et 160°C.

La durée de traitement est variable selon la nature des PA, leur état physique (poudre, granulés, ou pièces plus grosses) cependant on a noté qu'il y avait déjà une augmentation sensible de Tf et/ou ΔH_f au bout de quelques heures. Pour obtenir le plein effet du traitement on a noté que la durée était comprise entre 5 et 100 heures. Ce traitement permet d'augmenter le point de fusion des PA de 10 à 15°C et d'obtenir des enthalpies de fusion par exemple de l'ordre de 100 à 110 J/g. Un tel traitement thermique des poudres polyamides dans l'eau ou dans la vapeur d'eau permet un réarrangement des chaînes moléculaires augmentant le point de fusion et l'enthalpie associée. Ces valeurs sont obtenues par les méthodes habituelles telles que DSC (abréviation de differential scanner calorimetry). Ainsi une poudre de PA 11 de caractéristiques suivantes avant traitement :

Tf comprise entre 185 et 190°C,

Tc comprise entre 150 et 160°C,

ΔH_f égale à 80±5 J/g,

devient de caractéristiques suivantes après traitement :

Tf comprise entre 195 et 205°C,

Tc comprise entre 150 et 160°C,

ΔH_f égale à 100±5 J/g.

Le traitement peut s'effectuer dans tout dispositif de mise en contact. Par exemple on introduit le polyamide dans un récipient résistant à la pression puis on introduit de l'eau ou de la vapeur ou de l'eau puis de la vapeur ou seulement de l'eau puis on chauffe à l'aide d'une résistance électrique ou d'une double enveloppe contenant un fluide de chauffage ou tout dispositif équivalent. Ces techniques sont connues en elles mêmes. L'homme de métier détermine facilement la pression en fonction de la température de l'eau ou de la vapeur. Après le traitement il suffit de séparer le polyamide de l'eau ou de la vapeur par tout moyen puis de le sécher. Ces techniques sont connues en elles mêmes.

REVENDICATIONS

1 Procédé pour augmenter au moins l'un des deux paramètres
suivants d'un polyamide : (i) sa température de fusion et (ii) son enthalpie de
5 fusion ΔH_f dans lequel :

- on met en contact ce polyamide à l'état solide avec de l'eau ou de la
vapeur d'eau à une température proche de sa température de
cristallisation T_c pendant une durée suffisante pour effectuer cette
augmentation,
- 10 • puis on sépare l'eau (ou la vapeur d'eau) du polyamide et on sèche le
polyamide.

2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel la température est
comprise dans une plage entre 10°C en dessous de T_c et 10°C au dessus de
15 T_c .

3 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
dans lequel la température est dans une plage entre 5°C en dessous de T_c et
5 5°C au dessus de T_c .

4 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
dans lequel la durée de traitement est comprise entre 5 et 100 heures.

5 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
25 dans lequel le polyamide est choisi parmi le PA 11, le PA 12, les polyamides
aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6
à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de
carbone et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit
plus de 90% de motifs 12.

30 6 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes
dans lequel le polyamide est sous forme de granulés ou de poudre.

7 Procédé de fabrication d'objets en polyamide par agglomération de poudres de polyamide par fusion utilisant un rayonnement, les poudres ayant été traitées selon le procédé de la revendication 6 ou résultant d'un
5 broyage de granulés traités selon le procédé de la revendication 6.

8 Procédé selon la revendication 7 dans lequel le rayonnement provient d'un faisceau laser.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		HN/ef - AM 1896	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02/329	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
AUGMENTATION DU POINT DE FUSION ET DE L'ENTHALPIE DE FUSION DES POLYAMIDES PAR UN TRAITEMENT À L'EAU.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ATOFINA 4-8, cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ALLEN	
Prénoms		Jean-Philippe	
Adresse	Rue	60, rue de Pannette - Apt 72	
	Code postal et ville	27500	EVREUX
Société d'appartenance (facultatif)		ATOFINA	
Nom		BLONDEL	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	2, Côte St Michel Le Mont Joli	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)		ATOFINA	
Nom		DOUAIS	
Prénoms		Patrick	
Adresse	Rue	La Hermeraie	
	Code postal et ville	27410	LE NOYER EN OUCHE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Henry NEEL, Le mercredi 23 octobre 2002. Mandataire L.422-5 PP 351			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

